

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-002902

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/033

H01L 21/027

(21)Application number : 09-152412

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 10.06.1997

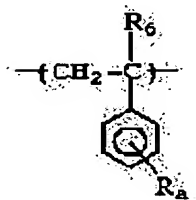
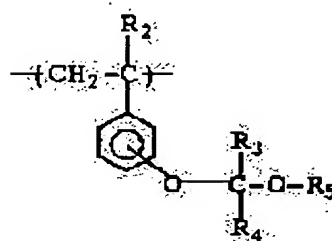
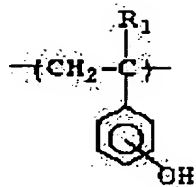
(72)Inventor : IWANAGA SHINICHIRO
TANABE TAKAYOSHI
KOBAYASHI HIDEKAZU
OTA YOSHIHISA

(54) RADIATION SENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemically sensitizable positive resist effectively responsive to various kinds of radiations including ultraviolet rays, etc., and superior in sensitivity and resolution and developability and a pattern form and to enhance the storage stability of sensitivity by incorporating a copolymer comprising various kinds of specified repeating units and a radiation sensitive acid generator.

SOLUTION: The radiation sensitive composition contains the copolymer comprising the repeating units represented by formula I and those represented by formula II and the copolymer comprising those represented by formula III and formula I and a radiation sensitive acid generator, and in formulae I-III, each of R₁ and R₂ is an H atom or a methyl group; R₃ is an H atom or a 1-10C chain or cyclic alkyl group or the like; each of R₄ and R₅ is, independently, a 1-10C chain alkyl or 1-10C alkylhalide group or the like; R₆ is an H atom or a methyl group; and R_a is an H atom or a 1-10C alkyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-2902

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I		
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601	
7/004	503	7/004	503	A
7/033		7/033		
H01L 21/027		H01L 21/30	502	R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全13頁)

(21) 出願番号	特願平9-152412	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月10日	(72) 発明者	岩永 伸一郎 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	田辺 隆喜 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	小林 英一 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大島 正孝

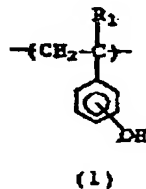
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性組成物

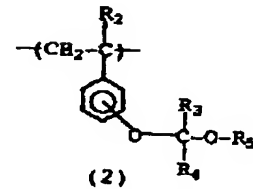
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 プロセス安定性、保存安定性に優れており、高精度の微細パターンを安定して形成することができ、しかも紫外線、遠紫外線、X線等各種放射線に有効に感応する化学増幅型ポジ型レジストを提供する。

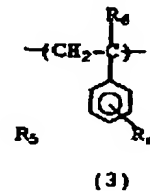
【解決手段】 一般式(1)、(2)で示される繰返し単位を含有する(A)共重合体10~90重量部と一般式(1)、(3)からなる(B)共重合体10~90重量部および感放射線性酸発生剤からなる感放射線性組成物。



R₁ は水素原子またはメチル基を示す



R₂ は水素原子またはメチル基、R₃ は水素原子、炭素数1~10の鎖状アルキル基等、R₄ とR₅ は互いに独立に炭素数1~10の鎖状アルキル基等、を示すかあるいはR₃、R₄ およびR₅ のいずれか2つが互いに結合して5~7員環を形成していてもよい。

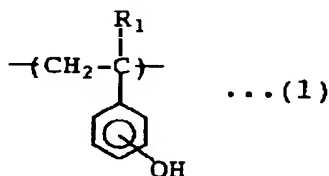


R₆ は水素原子またはメチル基を示しR₇ は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を示す

【特許請求の範囲】

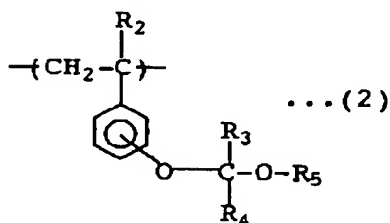
【請求項1】 (A) 下記式(1)で表される繰返し単位と下記式(2)で表される繰返し単位を含有してなる共重合体、

【化1】



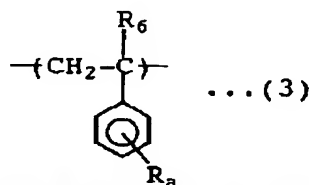
ここで、 R_1 は水素原子またはメチル基を示す、

【化2】



ここで、 R_2 は水素原子またはメチル基を示し、 R_3 は水素原子、炭素数1~10の鎖状アルキル基、炭素数3~10の環状アルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~11のアラルキル基を示し、 R_4 と R_5 は互いに独立に炭素数1~10の鎖状アルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数3~10の環状アルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~11のアラルキル基を示すかあるいは R_3 、 R_4 および R_5 のいずれか2つが互いに結合して5~7員環を形成していてもよい、(B) 下記式(3)で表される繰返し単位および上記式(1)で表される繰返し単位を含有してなる共重合体

【化3】



ここで、 R_6 は水素原子またはメチル基を示し、そして R_a は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を示す、および(C) 感放射線性酸発生剤、を含有すること

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】 本発明は、感放射線性組成物に関する。さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線を使用する微細加工に好適なレジストとして有用な感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るた

めに、リソグラフィーにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅0.5 μm 以下の高精度の微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィープロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来の可視光線(波長700~400 nm)や近紫外線(波長400~300 nm)を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長(波長300 nm以下)の放射線を用いるリソグラフィープロセスが提案されている。

【0003】 このような短波長の放射線を用いるリソグラフィープロセスとしては、例えばKrFエキシマレーザー(波長248 nm)、ArFエキシマレーザー(波長193 nm)等の遠紫外線やシンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度レジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン(I BM)社により「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。

【0004】 このような化学増幅型レジストは、それに含有させる感放射線性酸発生剤への放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト膜中で化学反応(例えば極性の変化、化学結合の分解、架橋反応等)を生じさせ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。

【0005】 そして、従来の化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を t -ブチルエステル基や t -ブトキシカルボニル基で保護した樹脂(特公平2-27660号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をシリル基で保護した樹脂(特公平3-44290号公報参照)、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をケタール基で保護した樹脂(特開平7-140666号公報参照)、アセタール基で保護した樹脂(特開平2-161436号公報および特開平5-249682号公報参照)を使用したレジストが知られている。

【0006】 しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されている。

【0007】 その大きな問題として露光からポストバークまでの引き置き時間(Post Exposure Time Delay 以下「PED」という。)により、レジストパターンの線幅が変化したり、あるいはT-型形状となることが挙げられる。これらの問題を解決する手段としてアセタール基で保護した樹脂と、 t -ブトキシカルボニル基で保護した樹脂とをブレンドする方法(特開平8-15864

号)が提案され、比較的良好なレジスト性能を示すことが知られている。ところがこの組合せのものは、レジスト溶液としたとき、これを保存していると、感度に変化するという問題があった。また、パターン形状、感度、現像性、解像度も不十分で、化学増幅型レジストとしての総合特性の観点からさらなる改善が求められている。

【0008】

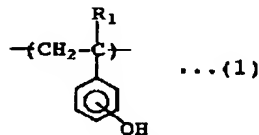
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電子線の如き各種放射線に有効に感応し、感度、解像度、現像性およびパターン形状が優れ、しかも感度の保存安定性に優れた化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記目的は、(A)下記式(1)で表される繰返し単位と下記式(2)で表される繰返し単位を含有してなる共重合体(以下、「共重合体(A)」という)、

【0010】

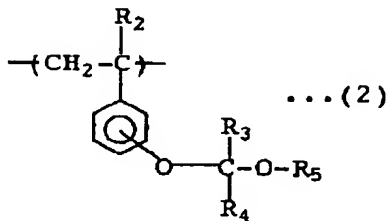
【化4】



【0011】ここで、R₁は水素原子またはメチル基を示す、

【0012】

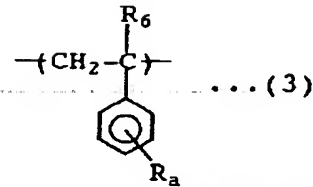
【化5】



【0013】ここで、R₂は水素原子またはメチル基を示し、R₃は水素原子炭素数1~10の鎖状アルキル基、炭素数3~10の環状アルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~11のアラルキル基を示し、R₄とR₅は互いに独立に炭素数1~10の鎖状アルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数3~10の環状アルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~11のアラルキル基を示すかあるいはR₃、R₄およびR₅のいずれか2つが互いに結合して5~7員環を形成していてもよい、(B)下記式(3)で表される繰返し単位および上記式(1)で表される繰返し単位からなる共重合体(以下、「共重合体(B)」という)

【0014】

【化6】



【0015】ここで、R₂は水素原子またはメチル基を示し、そしてR₄は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を示す、および(C)感放射線性酸発生剤、を含有することを特徴とする感放射線性組成物によって達成される。以下、本発明を詳細に説明するが、これにより本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。

【0016】共重合体(A)

本発明において使用される共重合体(A)は、前記式(1)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(1)」という)と、前記式(2)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(2)」という)で表される共重合体である。式(1)において、R₁は水素原子またはメチル基である。式(2)において、R₂は水素原子またはメチル基である。また、R₃は水素原子、炭素数1~10(C₁~C₁₀)の鎖状アルキル基、炭素数3~10(C₃~C₁₀)の環状アルキル基、炭素数6~10(C₆~C₁₀)のアリール基または炭素数7~11(C₇~C₁₁)のアラルキル基である。

【0017】C₁~C₁₀の鎖状アルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。

【0018】C₃~C₁₀の環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等を挙げることができる。

【0019】C₆~C₁₀のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

【0020】また、C₇~C₁₁のアラルキル基としては、例えばベンジル、α-メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0021】さらに、式(2)中において、R₄とR₅は互いに独立にC₁~C₁₀鎖状のアルキル基、C₁~C₁₀のハロゲン化アルキル基、C₃~C₁₀の環状アルキル基、C₆~C₁₀のアリール基またはC₇~C₁₁のアラルキル基である。これらのうち、ハロゲン化アルキル基以外の基の具体例としては、前記したものと同一ものを挙げることができる、ハロゲン化アルキルとしては、例えばトリフ

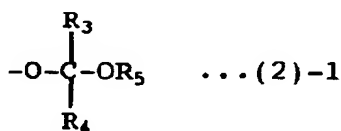
ルオロエチル基、ヘキサフルオロプロピル基、ヘプタデカフルオロデシル基等を挙げることができる。

【0022】また、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに結合して5～7員環を形成することができる。 R_3 と R_4 が結合した場合の5～7員環としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基およびシクロヘプチル基を挙げることができる。また、 R_3 と R_5 または R_4 と R_5 が結合した場合の5～7員環としては、例えばテトラヒドロフラン基およびテトラヒドロピラニル基を挙げることができる。

【0023】しかして、上記式(2)における下記式(2)-1

【0024】

【化7】



【0025】ここで R_3 、 R_4 および R_5 の定義は上記式(2)に同じである、で表される基は、アセタール基またはケタール基と称される基である。ここで、アセタール基としては、例えば1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-i-プロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-i-ブトキシエトキシ基、1-sec-ブトキシエトキシ基、1-t-ブトキシエトキシ基、1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-ノルボルニルオキシエトキシ基、1-ボルニルオキシエトキシ基、1-フェニルオキシエトキシ基、1-(1-ナフチルオキシ)エトキシ基、1-ベンジルオキシエトキシ基、1-フェネチルオキシエトキシ基、(シクロヘキシル)(メトキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(エトキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(n-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(i-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(フェノキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(ベンジルオキシ)メトキシ基、(フェニル)(メトキシ)メトキシ基、(フェニル)(エトキシ)メトキシ基、(フェニル)(n-プロポキシ)メトキシ基、(フェニル)(i-プロポキシ)メトキシ基、(フェニル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基、(フェニル)(フェノキシ)メトキシ基、(フェニル)(ベンジルオキシ)メトキシ基、(ベンジル)(メトキシ)メトキシ基、(ベンジル)(エトキシ)メトキシ基、(ベンジル)(n-プロポキシ)メトキシ基、(ベンジル)(i-プロポキシ)メトキシ基、(ベンジル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基、(ベンジル)(フェノキシ)メトキシ基、(ベンジル)(ベンジルオキシ)メトキシ基、2-テトラヒドロフラニルオ

キシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等を挙げることができる。

【0026】次に、ケタール基としては、例えば1-メチル-1-メトキシエトキシ基、1-メチル-1-エトキシエトキシ基、1-メチル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-メチル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-メチル-1-n-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-i-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-sec-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-t-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ノルボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-(1-ナフチルオキシ)エトキシ基、1-メチル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェネチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-メトキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-フェノキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-メトキシエトキシ基、1-フェニル-1-エトキシエトキシ基、1-フェニル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-フェニル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-フェニル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-メトキシエトキシ基、1-ベンジル-1-エトキシエトキシ基、1-ベンジル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-ベンジルオキシエトキシ基、2-(2-メチル-テトラヒドロフラニル)オキシ基、2-(2-メチル-テトラヒドロピラニル)オキシ基、1-メトキシ-シクロペンチルオキシ基、1-メトキシ-シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0027】(A)共重合体において、繰返し単位

(1)および(2)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。(A)共重合体における繰返し単位

(2)の含有量は、繰返し単位(1)および(2)の合計を基準にして、10～60モル%、好ましくは20～50モル%、さらに好ましくは25～45モル%である。10モル%未満ではレジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方60モル%を超えると、感度が低下する傾向がある。

【0028】共重合体(A)において、繰返し単位

(1) および繰返し単位(2)以外に、これらと共重合可能な他の単量体の繰返し単位(以下、「繰返し単位(4)」という)を含有させることができる。繰返し単位(4)はパターン形状および解像度の向上のために共重合されるものであり、アルカリ現像液に対する溶解性の低い単量体、すなわちスルホン酸基、カルボン酸基、フェノール性水酸基等の酸性水酸基を有しない単量体から誘導される。このような単量体(以下、「単量体(4)」という)の例としては、ビニル基含有化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、(メタ)アクリル酸エステル類等を挙げることができる。

【0029】ここで、ビニル基含有化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、クロルスチレン、*t*-ブトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル化合物が挙げられる。(メタ)アクリルアミド化合物としては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド等を挙げることができる。

【0030】また、(メタ)アクリル酸エステル類としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルアクリレート等を挙げることができる。

【0031】繰返し単位(4)の好適な含有量は繰返し単位(1)と(3)の使用割合により異なるが、一般に共重合体(A)のすべての繰返し単位に対して、通常0~30モル%、好ましくは0~20モル%、さらに好ましくは5~20モル%である。40モル%を超えると現像液に対する溶解性が低下する傾向にある。

【0032】上記共重合体(A)は、例えば次の方法により製造することができる。

(イ) フェノール性水酸基を有するビニル芳香族系(共)重合体(以下、「フェノール性水酸基含有重合体」という)、例えばポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)、ポリ(*p*-イソプロペニルフェニル)等を準備し、その水酸基の1部を、例えばエチルビニルエーテル、2,3-ジヒドロピラン、4-メトキシ-5,6-ジヒドロ-2H-ピランあるいは2-メトキシプロピレン如き化合物と反応させてエーテル化し、前記式(1)の繰返し単位と前記式(2)の繰返し単位とからなる重合体を製造する方法。

(ロ) フェノール性水酸基含有重合体のナトリウムフェノキシド誘導体と、式C1-CH(R₃)(R₄)OR₅(ただし、R₃、R₄、R₅はそれぞれ式(2)におけるR₁、R₂、R₆と同じである)で表される化合物とを、脱塩化ナトリウム反応させてエーテル化する方法。

(ハ) 前記式(1)、(2)に対応するビニル芳香族化合物を直接共重合する方法。

【0033】なお、共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)は、通常1,000~100,000であり、好ましくは3,000~40,000であり、さらに好ましくは3,000~30,000である。分子量1,000未満であるとレジストとした場合に感度および耐熱性が劣り易く、また100,000を超えると現像液に対するレジストの放射線照射部の溶解性が劣り易くなる。

【0034】共重合体(B)

本発明において使用される共重合体(B)は、上記式(3)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(3)」という)と、繰返し単位(1)からなる共重合体である。式(3)において、R₁は水素原子またはメチル基であり、R₂は水素原子または炭素数1~10のアルキル基である。炭素数1~10のアルキル基の具体例としては、前記した炭素数1~10の鎖状アルキル基または炭素数3~10の環状アルキル基の具体例が挙げられる。

【0035】共重合体(B)における繰返し単位(1)の含有量は、通常50~95モル%、好ましくは55~90モル%、さらに好ましくは60~80モル%である。50モル%未満ではレジストとしての感度が低下し易く、一方95モル%を超えると現像度が低下する傾向が大となる。

【0036】共重合体(B)における繰返し単位(3)の含有量は、通常5~50モル%、好ましくは10~45モル%、さらに好ましくは20~40モル%である。5モル%未満ではレジストとしての解像度が低下し易く、一方50モル%を超えると現像性が低下し易くなる傾向にある。

【0037】共重合体(B)において、繰返し単位(1)および繰返し単位(3)以外に、これらと共重合可能な他の単量体の繰返し単位(以下、「繰返し単位(5)」という)を含有させることができる。繰返し単位(5)はパターン形状および解像度の向上のために共重合されるものであり、アルカリ現像液に対する溶解性の低い単量体、すなわちスルホン酸基、カルボン酸基、フェノール性水酸基等の酸性水酸基を有しない単量体から誘導される。このような単量体(以下、「単量体(4)」という)の例としては、ビニル基含有化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、(メタ)アクリル酸エステル類等を挙げることができる。ここで、ビニル基含有化合物としては、例えばクロルスチレン、*t*-ブトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル化合物が挙げられる。(メタ)ア

クリルアミド化合物としては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等を挙げる事ができる。

【0038】また、(メタ)アクリル酸エステル類としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート等を挙げる事ができる。繰返し単位(5)の好適な含有量は繰返し単位(1)と(3)の使用割合により異なるが、一般に共重合体(A)のすべての繰返し単位に対して通常30モル%未満である。30モル%を超えると現像液に対する溶解性が低下する傾向にある。

【0039】上記共重合体(B)は、例えば次の(二)~(ハ)の方法により製造することができる。

(二)上記式(1)、(3)に対応するビニル芳香族化合物を直接ラジカル共重合する方法。

(ホ) t-ブトキシスチレンと上記式(3)に対応するビニル芳香族化合物を共重合した後、酸で加水分解する方法。

(ハ) アセトキシスチレンと上記式(3)に対応するビニル芳香族化合物を共重合した後、アルカリで加水分解する方法。

【0040】(B)共重合体のMwは、通常1,000~100,000であり、好ましくは3,000~40,000であり、さらに好ましくは3,000~30,000である。分子量が3,000未満であるとレジストとした場合に感度および耐熱性が劣り易く、また100,000を超えると現像液に対するレジストの照射線照射部の溶解性が劣り易くなる。これらの共重合体(B)は単独もしくは2種以上混合して使用される。

【0041】本発明において、共重合体(A)と共重合体(B)の使用割合は、共重合体(A)対重合体(B)の重量比が50/50~95/5、好ましくは60/40~90/10、さらに好ましくは70/30~90/10である。なお、これらの重量比は、共重合体(A)と共重合体(B)の合計重量を100重量部とした場合のものである。

【0042】感放射線性酸発生剤

感放射線性酸発生剤とは、放射線照射により酸を発生する化合物である。本発明において用いられる感放射線性酸発生剤としては、①オニウム塩、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物等を挙げる事ができる。これらの感放射線性酸発生剤の例を以下に示す。

【0043】①オニウム塩：オニウム塩としては、例えばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げる事ができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホ

ネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジ- (t-ブチルフェニル)ヨードニウムナフフルオロプロパンスルホネート、ジ- (t-ブチルフェニル)ヨードニウムトルエンスルホネート、ジ- (t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート、ジ- (t-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート等を挙げる事ができる。

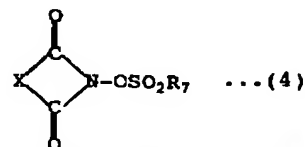
【0044】②スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えばβ-ケトスルホン、β-スルホニルスルホン、これらのα-ジアゾ化合物等を挙げる事ができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げる事ができる。

【0045】③スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げる事ができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス(トリフルオロメタンスルホート)、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジオキシアントラセン-2-スルホネート、α-メチロールベンゾイントシレート、α-メチロールベンゾイнокタンスルホン酸エステル、α-メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホン酸エステル、α-メチロールベンゾインドデシルスルホン酸エステル等を挙げる事ができる。

【0046】④スルホンイミド化合物：スルホンイミド化合物としては、例えば下記式(4)

【0047】

【化8】



【0048】ここで、Xはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R₇はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリーレン基等の1価の基を示す、で表される化合物を挙げる事ができる。

【0049】スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシン

イミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、

【0050】N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（4

-フルオロフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（2-フルオロフェニル）フタルイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ビスクロ〔2.1.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2.1.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ビスクロ〔2.1.1〕ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシイミド等を挙げることができる。

【0051】前記感放射線性酸発生剤のうち、①オニウム塩、③スルホン化合物が好ましく、特にトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、ビス（フェニルスルホニル）シクロヘキサン、ビス（フェニルスルホニル）シクロペンテン、ジ-（*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジ-（*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムトシレート、ジ-（*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート、ジ-（*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムナフタレンスルホネート等が好ましい。

【0052】本発明において、上記の感放射線性酸発生剤は、通常、共重合体（A）と共重合体（B）の合計100重量部当り、1～20重量部、特に好ましくは1～10重量部の割合で使用される。これらの感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤」という）は、単独もしくは2種類以上を混合して使用される。

【0053】酸拡散制御剤

本発明においては、さらに放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、放射線未照射光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、PEDの変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、放射線照射やベークにより塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく用いられる。かかる含窒素有機化合物としては、例えば下記式（6）



ここで、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す、で表される化合物（以下、「含窒素化合物（I）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、

窒素原子を3個以上有するポリアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0054】上記含窒素化合物(I)としては、例えばn-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類;ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類;トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類;アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0055】上記含窒素化合物(II)としては、例えばエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

【0056】上記含窒素化合物(III)としては、例えばポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。上記アミド基含有化合物としては、例えばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。上記ウレア化合物としては、例えば尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0057】上記含窒素複素環化合物としては、例えば

イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類;ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。

【0058】本発明において、酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における酸拡散制御剤の使用量は、共重合体(A)と(B)の合計重量100重量部当り、通常15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の使用量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0059】アルカリ可溶性樹脂

本発明においては、必要に応じて共重合体(A)および共重合体(B)以外の樹脂であって、かつアルカリ可溶性の樹脂を添加することができる。このアルカリ可溶性の樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶性樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂を使用することにより、本発明組成物によるレジスト被膜のアルカリ現像液への溶解速度の制御がより容易となる結果、現像性をさらに向上させることができる。

【0060】このようなアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液に可溶である限り特に限定されるものではないが、好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、例えばヒドロキシスチレン、イソプロペニルフェノール、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメチルスチレン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸等の酸性官能基を有する少なくとも1種の単体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を含有する付加重合系樹脂や、ノボラック樹脂に代表される酸性官能基を有する縮合系繰返し単位を含有する重縮合

系樹脂等を挙げることができる。

【0061】前記付加重合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、前記酸性官能基を有する単量体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1種以上の他の繰返し単位をさらに含有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール等の単量体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を挙げることができる。

【0062】前記付加重合系樹脂のうち、レジスト被膜としたときの放射線の透過性が高く、またドライエッチング耐性にも優れるという観点から、特にポリ(ヒドロキシスチレン)およびポリ(イソプロペニルフェノール)が好ましい。また、前記重縮合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、酸性官能基を有する重縮合系繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに含有することもできる。このような重縮合系樹脂は、例えば1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の重縮合系繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

【0063】前記フェノール類としては、例えば α -クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の使用量は、前記共重合体(A)と共重合体(B)の合計100重量部当たり、通常、200重量部以下である。

【0064】界面活性剤

本発明組成物には、界面活性剤を添加することができる。この界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポ

リオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができる。市販品としては、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ製)、メガファックスF171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体であるポリフローNo.75、No.95(商品名、共栄社油脂化学工業(株)製)等が用いられる。

【0065】界面活性剤の配合量は、共重合体(A)および共重合体(B)の合計量100重量部当たり、通常、2重量部以下である。

【0066】増感剤

本発明組成物には、増感剤を添加することができる。この増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示すもので、本発明組成物によって形成されるレジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。これらの増感剤の配合量は、組成物中の共重合体(A)と共重合体(B)の合計100重量部当たり、通常、50重量部以下である。

【0067】その他の添加剤

本発明組成物は、染料および/または顔料を配合することにより、放射線照射部の潜像を可視化させて、放射線照射時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。さらに、他の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

【0068】溶剤

本発明組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば5~50重量%、好ましくは15~40重量%になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターで濾過することにより、組成物溶液として調製される。

【0069】前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテ

ル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

【0070】プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類；ギ酸*n*-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

【0071】ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類を挙げることができる。

【0072】レジストパターン形成

本発明組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えばシリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「プレバーク」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して放射線照射（以下、「露光」という）する。その際に使用される放射線としては、感放射線性酸発生剤の種類に応じて、例えば*i*線（波長365nm）等の

紫外線；ArFエキシマレーザー（波長193nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）等の遠紫外線；シンクロトロン放射線等のX線；電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用する。また、露光量等の露光条件は、本発明組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0073】本発明においては、レジスト被膜の見掛けの感度を向上させるために、露光後に加熱処理（以下、「露光後バーク」という。）を行なうのが好ましい。その加熱条件は、本発明組成物の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは40～150℃である。次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で、通常10～50℃、30～200秒の条件でアルカリ現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

【0074】前記アルカリ現像液としては、例えばアルカリ金属水酸化物；アンモニア水；モノー、ジーあるいはトリアルキルアミン類；モノー、ジーあるいはトリアルカノールアミン類；複素環式アミン類；テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類；コリン；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。そして、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に現像後、水洗する。なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

【0075】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、Mwの測定および各レジストの評価は、下記の要領で行った。

【0076】Mw

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0077】感度

レジストパターンを形成したときの線幅0.3μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

【0078】解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法 (μm) を、解像度とした。

【0079】パターン形状

0.3 μm のライン・アンド・スペースパターンにおいて、パターン上部の線幅を L_a 、パターン下部の線幅を L_b として $0.9 \times L_b < L_a < 1.1 \times L_b$ のときを良好、 $0.9 \times L_b \geq L_a$ のときをラウンドトップ、 $L_a \geq 1.1 \times L_b$ のときを T-型として表わした。

【0080】現像性

組成物のレジスト被膜を形成し、パターン形成後のスラムや現像残りの程度を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

保存安定性

組成物を調製し、調製直後の感度と 35℃ 保存で 3 週間保存後の感度を測定し調べた。

【0081】共重合体 (A) の合成

合成例 1

ポリ (p-ヒドロキシスチレン) ($M_w 12,000$) 24 g をジオキサン 100 ミリリットルに溶解した後、窒素で 30 分間バブリングを行った。この溶液にエチルビニルエーテル 8 g、触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 1 g を添加し、12 時間反応させた。この反応溶液を 1 重量% アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。この重合体を 50℃ の真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた共重合体は、 M_w が 16,000 であり、 ^{13}C -NMR 測定の結果、フェノール性水酸基の水素原子の 45% が 1-エトキシエチル基で置換された構造を有するものであった。この共重合体を重合体 A-1 とする。

【0082】合成例 2

ポリ (p-ヒドロキシスチレン) ($M_w 8,000$) 24 g をジオキサン 100 ミリリットルに溶解した後、窒素で 30 分間バブリングを行った。この溶液に 2,3-ジヒドロピラン 7.5 g、触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 0.4 g を添加し、6 時間反応させた。この反応溶液を 1% アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。この共重合体を 50℃ の真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた共重合体は、 M_w が 11,000 であり、 ^{13}C -NMR 測定の結果、フェノール性水酸基の水素原子の 42% がテトラヒドロピラン基で置換された構造を有するものであった。この共重合体を重合体 A-2 とする。

【0083】合成例 3~6

合成例 1 と同様にして、表 1 に示したフェノール性水酸基含有重合体および表 1 に示したビニルエーテル化合物を用いて各々の共重合体を合成した。共重合体の分析値を表 1 に示す。この共重合体を重合体 A-3~A-5 とする。

【0084】

【表 1】

合成例 共重合体	合成例 3 A-3	合成例 4 A-4	合成例 5 A-5
フェノール性水酸基含有共重合体 (M_w)	ポリ-p-ヒドロキシスチレン 15,000	ポリ-p-ヒドロキシスチレン 18,000	ポリ-p-ヒドロキシスチレン 15,000
ビニルエーテル化合物	エチルビニルエーテル	エチルビニルエーテル	プロピルビニルエーテル
フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造	1-エトキシエチル基	1-エトキシエチル基	1-プロポキシエチル基
フェノール性水酸基の置換率 (モル%)	38	35	33
M_w	18,000	21,000	18,000

【0085】共重合体 (B) の合成

合成例 7

p-アセトキシスチレン 30 g およびスチレン 10 g をジオキサン 50 g と混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で 30 分間バブリングした後、2,2'-アゾビス (4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) 1.9 g を添加し、バブリングを継続しつつ、反応温度を 60℃ に維持して 7 時間重合させた。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合して、生成した共重合体を凝固させた。次いで、共重合体をジオキサンに再溶解した後、再度ヘキサンにより、凝固させる操作を数回繰り返して、未反応単量体を完全に除去し、50℃ 減圧下で乾燥して、白色の共重合体を得た。次いで共重合体を再度ジオキサン 100 g に溶解し、10% 硫酸水 20 g を加え 80℃ で 6 時間加水分解を行った。溶液に酢酸エチル 100 g を加え、次いで蒸留水 100 g を加えてよ

く振り混ぜた後静置し、水層を廃棄した。この後、水層のPHが中性になるまで水洗を繰り返した。次いで多量のヘキサン中で凝固を行い、真空乾燥して白色の粉末を得た。得られた共重合体は、Mwが9,000であり、¹H-NMR測定の結果、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合モル比が70:30であった。この共重合体を重合体B-1とする。

【0086】合成例8

合成例7と同様にしてp-ブトキシスチレン30gとスチレン5.3gを重合、未反応物の除去、酸分解を行い、Mwが7,000であり、ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合モル比が80:20の共重合体を得た。この共重合体を重合体B-2とする。

【0087】合成例9

合成例7と同様にしてp-ブトキシスチレン28gとスチレン30gを重合、未反応物の除去、酸分解を行い、Mwが7,000であり、ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合モル比が60:40の共重合体を得た。この共重合体を重合体B-3とする。

【0088】合成例10

ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (Mw8,000) 24gをジオキサン100ミリリットルに溶解した後、窒素中で30分間バブリングを行った。この溶液にトリエチルアミン50gを添加し、攪拌下5℃でジ-ブチルジ

カーボネート6.5gを添加して6時間反応させた。その後、この反応溶液を1重量%アンモニア水溶液に滴下して、共重合体を沈澱させた。この共重合体を50℃の真空乾燥器内で一晚乾燥した。得られた共重合体は、Mwが11,000であり、¹³C-NMR測定の結果、フェノール性水酸基の水素原子の25%がt-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この共重合体を重合体C-1とする。

【0089】実施例1~10および比較例1~3

表3(但し、部は重量に基づく)に示す各成分を混合して均一溶液とした後、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピンコートした後、90℃で120秒間プレベークを行って、膜厚1.0μmのレジスト被膜を形成した。次いで、KrFエキシマレーザー(株)ニコン製ステッパーNSR-2005EX8Aを使用)にて露光を行い、次いで100℃で60秒間露光後ベークを行った後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル現像し、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各レジストの評価結果を表4に示す。

【0090】

【表2】

	(A) 共重合体 (部)	(B) 共重合体 (部)	共重合体(A)及び 共重合体(B)以外の 共重合体 (部)	(C) 酸発生剤 (部)	(D) 酸拡散制御剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例1	A-1(75)	B-1(25)	—	C-1(2)	イ(0.15)	PGMEA (400)
実施例2	A-1(75)	B-2(25)	—	C-2(4)	ロ(0.12)	PGMEA (400)
実施例3	A-2(80)	B-2(20)	—	C-3(6)	ロ(0.12)	MMP (400)
実施例4	A-2(80)	B-1(20)	—	C-3(6)	イ(0.15)	MMP (400)
実施例5	A-3(85)	B-2(15)	—	C-1(2)	ロ(0.12)	PGMEA (400)
実施例6	A-3(85)	B-1(15)	—	C-2(4)	イ(0.15)	PGMEA (400)
実施例7	A-4(65)	B-2(35)	—	C-3(6)	イ(0.15)	MMP (400)
実施例8	A-4(70)	B-2(30)	—	C-3(6)	ロ(0.12)	PGMEA (400)
実施例9	A-5(80)	B-2(20)	—	C-1(2)	イ(0.15)	EL (400)
比較例1	A-1(100)	—	—	C-1(2)	イ(0.15)	PGMEA (400)
比較例2	A-2(80)	—	C-1(20)	C-1(2)	イ(0.15)	PGMEA (400)

【0091】

【表3】

	感 度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン形状	現像性	保存安定性 3週間後の感度
実施例1	20	0.20	良好	良好	20
実施例2	26	0.22	良好	良好	26
実施例3	29	0.22	良好	良好	29
実施例4	29	0.20	良好	良好	29
実施例5	21	0.22	良好	良好	21
実施例6	27	0.22	良好	良好	27
実施例7	29	0.20	良好	良好	29
実施例8	31	0.22	良好	良好	31
実施例9	20	0.22	良好	良好	20
比較例1	29	0.27	良好	良好有り	29
比較例2	25	0.22	良好	良好	49

【0092】ここで、各実施例および比較例における感放射線性酸発生剤、酸拡散制御剤および溶剤は、下記の

とおりである。

感放射線性酸発生剤(酸発生剤)

C-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタン
スルホネート

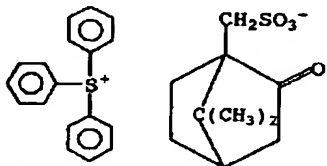
C-2: トリフェニルスルホニウムカンファースルホネ
ート*)

C-3: ビス(フェニルスルホニル)シクロヘキサン

*) C-2は、下記構造式を有する化合物である。

【0093】

【化9】



【0094】酸拡散制御剤

イ: ニコチン酸アミド

ロ: トリn-ブチルアミン

【0095】溶剤

EL: 乳酸エチル

MMP: 3-メトキシプロピオン酸メチル

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート

【0096】

【発明の効果】本発明の感放射線性組成物は、特に感
度、解像度、現像性およびパターン形状が優れ、しか
も、感度の保存安定性に優れる。しかも、本発明の感放
射線性組成物は、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電
10 粒子線の如き各種放射線に有効に感応するものであり、
化学増幅型ポジ型レジストとして極めて有用である。従
って、本発明の感放射線性組成物は、今後さらに微細化
が進行すると予想される半導体デバイス製造用として好
適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大田 芳久

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内